

## ЗАСТОСУВАННЯ КРЕМНЕЗЕМУ З ІММОБІЛІЗОВАНИМ ПОЛІГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНІДИНГІДРОХЛОРИДОМ У ПЕРЕДКОНЦЕНТРУВАННІ ТА ВИЗНАЧЕННІ КАТІОНІВ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ І МЕТАЛОВМІСНИХ АНІОНІВ

Здійснено ковалентне зв'язування полігексаметиленгуанідин гідрохлориду з поверхнею аміносилікагелю, активованого ціанурхлоридом. Вивчено адсорбційні властивості кремнезему з прищепленим полімером щодо катіонів  $Zn(II)$ ,  $Cd(II)$ ,  $Pb(II)$ ,  $Cu(II)$ ,  $Mn(II)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Fe(III)$ ,  $Co(II)$  та аніонів  $Mo(VI)$ ,  $W(VI)$ ,  $Cr(VI)$ ,  $V(V)$ ,  $As(V)$  та  $P(V)$ . Досліджено процеси подальшого комплексоутворення отриманих адсорбційних комплексів цих іонів з бромпірогалоловим червоним, 2-(4-піридилазо)резорцином і 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом.

### Вступ

Для твердофазного вилучення, концентрування та подальшого аналізу йонів і молекул все ширше використовують кремнеземи з іммобілізованими на їх поверхні різноманітними поліфункціональними реагентами, яким притаманні як йонообмінні, так і комплексотвірні властивості [1–4]. В останні роки для модифікації поверхні кремнеземних матриць дедалі більше використовують багатофункціональні полімерні сполуки, що надають органіно-мінеральному сорбенту достатньо високої ємності.

До таких сполук належить полігексаметиленгуанідингідрохлорид (ПГМГХ), який виявляє властивості поліамінів та четвертинних амонійних сполук, оскільки до складу його структурних ланок входить гуанідинове угруповання, що містить дві заміщені та одну протоновану аміногрупу [5]. Відомо, що ПГМГХ є водорозчинною аніонообмінною смолою середньої основності з біоцидними властивостями і може використовуватись для одночасного знезараження води та очищення її від токсичних аніонів та катіонів [6–10]. Сорбенти, які містять у своєму складі ланки полігексаметиленгуанідину, здатні кількісно вилучати у кислому середовищі аніонні форми аурому, аргентуму та платинових металів [11–13].

Завдяки наявності у ланцюгу четвертинних амонійних груп позитивно заряджений полімер добре адсорбується з водних розчинів на негативно заряджених поверхнях кремнезему та неорганічних мінералів [4, 14]. Було досліджено комплексотвірні властивості ПГМГХ, адсорбованого на силікагелі, щодо катіонних форм мікрокількостей  $V(V)$ ,  $Mo(VI)$   $W(VI)$  у нейтральному середовищі [15, 16]. Проте при багаторазо-

вому використанні таких адсорбентів спостерігається поступове вимивання полімеру. Кращим методом є хімічна іммобілізація полімеру на поверхні носіїв, однак дослідження в цьому напрямі практично не проводилися. Відомі лише досліді з поперечного зшивання ПГМГХ, адсорбованого на поверхні природного цеоліту (кліноптилоліт, який містить туф), за допомогою епіхлоргідрину [17, 18].

Мета авторів статті полягала у проведенні ковалентного закріплення ПГМГХ з центрами поверхні силікагелю, вивченні адсорбційних властивостей одержаного хімічно модифікованого кремнезему щодо металовмісних аніонів  $Mo(VI)$ ,  $W(VI)$ ,  $Cr(VI)$ ,  $V(V)$ ,  $As(V)$ ,  $P(V)$  і катіонів  $Zn(II)$ ,  $Cd(II)$ ,  $Pb(II)$ ,  $Cu(II)$ ,  $Mn(II)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Fe(III)$ ,  $Co(II)$  та дослідженні можливостей використання синтезованого адсорбенту в аналізі багатокомпонентних об'єктів природного та техногенного походження шляхом твердофазного вилучення і концентрування цих йонів з подальшим детектуванням у фазі сорбенту методами фотометрії та рентгенфлуоресцентної спектроскопії.

### Експериментальна частина

**Синтез адсорбенту.** Хімічне закріплення ПГМГХ здійснювали у три стадії. На першій стадії одержували аміновмісний силікагель хімічною модифікацією поверхні толуольним розчином 3-амінопропілтриетоксисилану, на другій – здійснювали активацію аміновмісного силікагелю ціанурхлоридом [19]. Суть третьої стадії полягала у хімічному закріпленні ПГМГХ на поверхні модифікованого кремнезему шляхом взаємодії іммобілізованого ціанурхлориду з полімерними макромолекулами.

**ІЧ-спектри.** Для підтвердження іммобілізації ПГМГХ на поверхні кремнезему, були досліджені ІЧ-спектри синтезованого сорбенту (спектрофотометр Nexus 470 з Фур'є-перетворенням).

**Концентрація закріпленого полімеру.** Кількість ПГМГХ, закріпленого на поверхні силікагелю, визначали гравіметричним та спектрофотометричним (з бромфеноловим синім аналогічно [14]) методами. За даними термогравиметрії вміст ПГМГХ у синтезованому зразку хімічно модифікованого кремнезему становить близько 9,4% (118,5 мг/г  $\text{SiO}_2$ ). Концентрація прищепленого до поверхні силікагелю полімеру, знайдена спектрофотометричним методом, дорівнює 123 мг/г. Таким чином, обидва методи аналізу дають результати, що задовільно корелюють між собою.

**Адсорбція металовмісних аніонів та катіонів перехідних металів.** Ступінь адсорбції йонів металів на поверхні модифікованого силікагелю (%) розраховували за формулою:

$$R = (m_{\text{ads}}/m_0) \cdot 100\% = (m_0 - [m])/m_0 \cdot 100\%,$$

де  $m_0$  – маса металу у вихідному розчині,  $m_{\text{ads}}$  – маса адсорбованого металу,  $[m]$  – маса металу у рівноважному розчині після адсорбції, що розраховували як  $m = C \cdot V$ , де  $C$  – рівноважна концентрація металу та  $V$  – об'єм рівноважного розчину. Фотометричні дослідження рівноважних концентрацій  $\text{Mo(VI)}$ ,  $\text{W(VI)}$ ,  $\text{Cr(VI)}$ ,  $\text{V(V)}$ ,  $\text{As(V)}$ ,  $\text{P(V)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Co(II)}$  проводили на спектрофотометрі СФ-46 (ЛІОМО, Росія) з використанням квадратних кювет з довжиною оптичного шляху  $l=1$  см за таких довжин хвиль:  $\text{Mo(VI)}$  –  $\lambda=470$  нм,  $\text{W(VI)}$  –  $\lambda=610$  нм,  $\text{Cr(VI)}$  –  $\lambda=540$  нм,  $\text{V(V)}$  –  $\lambda=490$  нм,  $\text{As(V)}$  –  $\lambda=740$  нм,  $\text{P(V)}$  –  $\lambda=700$  нм,  $\text{Cd(II)}$  –  $\lambda=500$  нм,  $\text{Pb(II)}$  –  $\lambda=520$  нм,  $\text{Co(II)}$  –  $\lambda=500$  нм,  $\text{Fe(III)}$  –  $\lambda=540$  нм за методиками [20–22]. Рівноважні концентрації  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$  та  $\text{Mn(II)}$  у досліджених розчинах визначали атомно-абсорбційним методом на полум'яному атомно-абсорбційному спектрофотометрі «Сатурн» у полум'ї суміші «повітря-пропан-бутан» за таких довжин хвиль: для цинку –  $\lambda=213,9$  нм, нікелю –  $\lambda=232$  нм, купруму –  $\lambda=324,7$  нм, мангану –  $\lambda=279,5$  нм та ширині щілини – 0,5.

**Рентгенофлуоресцентні виміри** проводили за допомогою багатоканального рентгенфлуоресцентного спектрометра ElvaX (Elvatex, Україна).

### Результати та їх обговорення

**Сорбційні властивості щодо катіонів та металовмісних аніонів.** Дані щодо залежності ступеня вилучення аніонних форм  $\text{Mo(VI)}$ ,  $\text{W(VI)}$ ,  $\text{Cr(VI)}$ ,  $\text{V(V)}$ ,  $\text{As(V)}$ ,  $\text{P(V)}$  та катіонів  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Mn(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Co(II)}$

на силікагелі з хімічно закріпленням ПГМГХ від кислотності середовища у статичному режимі адсорбції наведено в табл. 1 та 2.

Було встановлено (табл. 1), що максимальна адсорбція аніонів  $\text{Cr(VI)}$  на поверхні силікагелю з хімічно зв'язаним ПГМГХ у кислому середовищі ( $\text{pH} = 1,7\text{--}2$ ) відбувається у вигляді дихромат-йонів ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ), а в нейтральних розчинах – у вигляді хромат-йонів. Дослідження показали, що аніони  $\text{Cr(VI)}$  краще адсорбуються у присутності йонів амонію, ніж калію, що можна пояснити додатковими обмінними процесами між атомами нітрогену амонію з четвертинними атомами нітрогену закріпленого на поверхні полімеру.

**Таблиця 1.** Залежність ступеня адсорбції аніонів елементів V та VI груп Періодичної системи Д.І. Менделєєва на силікагелі з ковалентно закріпленням полігексаметиленгуанідингідрохлоридом від кислотності середовища.

pH	Ступінь адсорбції, %						
	$\text{WO}_4^{2-}$	$\text{MoO}_4^{2-}$	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{VO}_3^-$	$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{AsO}_4^{3-}$
1,0	20	49	70	77	10	72	88,5
1,7	99,99	80	96	98,6	30	–	–
4,0	20	95	40	48,5	90	62	81,5
6,9	–	56	8	14	99,99	–	–
7,0	15	99,6	97,5	98	60	60	99,99
8,0	30	65	45	51,5	20	62	81,5

Умови досліді: маса сорбенту – 0,1 г, час сорбції – 1 доба, об'єм робочих розчинів – 25 мл.

**Таблиця 2.** Залежність ступеня адсорбції йонів металів силікагелем з ковалентно закріпленням полігексаметиленгуанідингідрохлоридом від кислотності середовища.

pH	Ступінь адсорбції, %							
	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$
1,0	0	0	0	0	0	0	0	0
1,7	19,8	–	99,99	–	0	27,5	0	5
4,0	0	0	27,5	2,5	0	0	0	0
5,5	5,9	15,0	37,5	6,2	20,0	52,5	0	13,0
6,9	98,5	25,0	99,99	76,2	20,0	0	37,5	15,0
8,0	99,99	31,2	99,99	93,1	72,4	57,5	46,2	53,8
9,0	99,99	71,2	99,99	95,6	90,6	90,0	63,5	99,99

Умови досліді: маса сорбенту – 0,1 г, час сорбції – 1 доба, об'єм робочих розчинів – 25 мл.

Кількісна адсорбція аніонів  $\text{Mo(VI)}$  (табл. 1) спостерігається у нейтральному середовищі у вигляді молібдат-йонів. При  $\text{pH} = 4,0$  є ще одна область високої сорбційної активності одержаного модифікованого кремнезему щодо аніонів  $\text{Mo(VI)}$  зі ступенем вилучення біля 95 %. Слід врахувати, що при цьому значенні  $\text{pH}$  у розчині існує рівноважна суміш молібдат- ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ), гексамолібдат- ( $[\text{Mo}_6\text{O}_{21}]^{6-}$ ) та гептамолібдат-йонів

( $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ ) [23], яка і адсорбується на поверхні адсорбенту. Аніони W(VI) кількісно адсорбуються на силікагелі з хімічно закріпленим ПГМГХ при  $\text{pH} \sim 2$ . За цих умов у розчині аніони вольфраму існують у вигляді додекавольфрамат-іонів ( $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ ) [21,23].

Ступінь адсорбції фосфат-іонів практично не залежить від кислотності середовища і у діапазоні  $\text{pH}$  від 1 до 8 становить 60–70 % (табл. 1). На відміну від фосфору, кількісна адсорбція аніонів As(V) та V(V) спостерігається тільки у нейтральному середовищі. За інших значень  $\text{pH}$  ступінь вилучення арсенат- та ванадат-іонів ( $\text{VO}_3^-$ ) знижується до 80–90 %.

Одержані дані засвідчують (табл. 2), що такий хімічно модифікований кремнезем виявляє високу адсорбційну активність щодо розглянутих катіонів у лужному середовищі, де найкраще вилучає їх у вигляді аміакатних комплексів ( $\text{pH} = 8,0$ ) та гідроксидів ( $\text{pH} = 9,0$ ). Ці дані добре корелюють з константами стійкості комплексів ПГМГХ з цими металами у розчинах при наведених  $\text{pH}$  [10]. Синтезований адсорбент кількісно вилучає мікрокількості катіонів феруму(III), цинку(II), кобальту(II) та купруму(II), що може бути використано для їхнього передконцентрування з водних розчинів (табл. 2).

Результати досліджень кінетичних характеристик синтезованого адсорбенту щодо досліджених аніонів та катіонів підсумовано на рис. 1 та 2.

Аналіз наведених на рис. 2 даних свідчить про те, що цей адсорбент має гірші кінетичні властивості, ніж зазвичай виявляють комплексотвірні хімічно модифіковані кремнеземи: максимальна адсорбція Ni(II), Cd(II), Cu(II), а у випадку катіонів Zn(II), Co(II) та аніонів Mo(VI), As(V) V(V) – їх кількісне вилучення відбувається протягом доби. Винятком є аніони W(VI) та катіони

Fe(III), коли спостерігається майже миттєва адсорбція. Отже, одержаний сорбент за своїми кінетичними параметрами ближчий до полімерних адсорбентів, ніж до неорганічних.

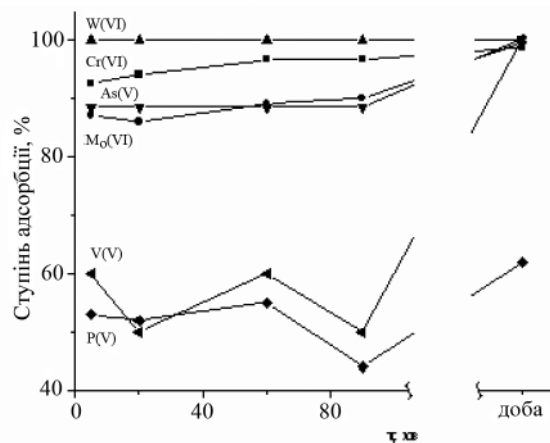


Рис. 1. Кінетика поглинання металовмісних аніонів полігексаметиленгуанідином, ковалентно закріпленим на силікагелі, в статичному режимі адсорбції

Для встановлення сорбційної ємності силікагелю з хімічно закріпленим на поверхні ПГМГХ було досліджено ізотерми сорбції аніонів Mo(VI), W(VI), V(V) та катіонів Mn(II), Cd(II), Pb(II), Ni(II), Cu(II), Co(II), Zn(II), Fe(III). Аналіз одержаних ізотерм показує, що сорбційна ємність синтезованого адсорбенту щодо аніонів Mo(VI) становить 520 мг/г (5,4 ммоль/г), щодо W(VI) – понад 640 мг/г (3,5 ммоль/г), щодо V(V) – 2,5 мг/г (0,05 ммоль/г). Можливість кількісного вилучення досліджених аніонів у широкому концентраційному інтервалі (від декількох мікрограм до сотень міліграм) є досить цінною характеристикою одержаного адсорбенту і свідчить про можливість його ефективного використання

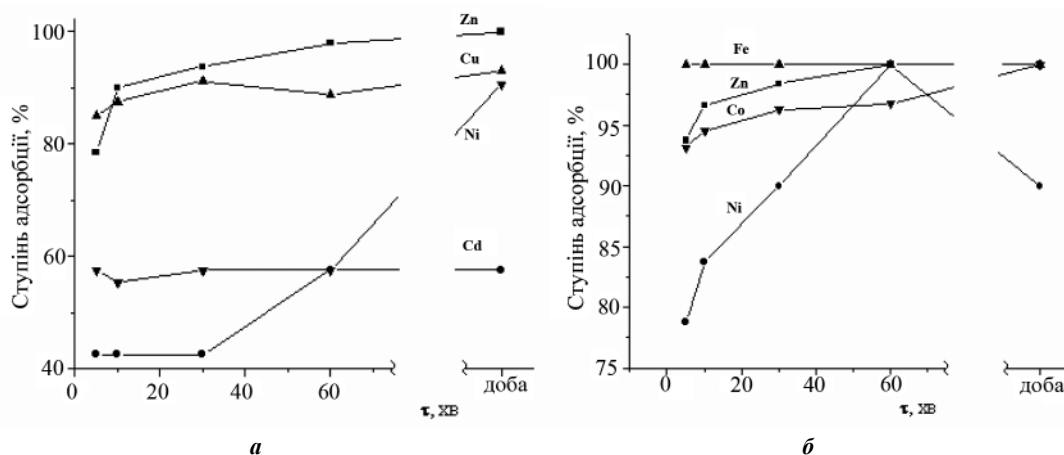


Рис. 2. Кінетика поглинання катіонів токсичних металів полігексаметиленгуанідином, ковалентно закріпленим на силікагелі, в статичному режимі адсорбції: а – при  $\text{pH} = 8,0$  (аміакно-ацетатний буфер), та б – при  $\text{pH} = 9,0$  (тетраборатний буфер)

для твердофазного екстрагування. Після вилучення з розчинів можна здійснювати кількісний аналіз вказаних аніонів безпосередньо у фазі сорбенту різними фізичними методами (фотометричним, нейтроноактиваційним, рентгенофлуоресцентним тощо).

Встановлено, що сорбційна ємність синтезованого кремнезему з прищепленим ПГМГХ щодо катіонів Mn(II), Cd(II) та Pb(II) є незначною ( $<0,005$  ммоль/г). Для Ni(II) Cu(II) та Co(II) вона становить  $0,08 \pm 0,005$  ммоль/г, щодо Zn(II) – понад  $0,21$  ммоль/г, а для Fe(III) є найбільшою ( $0,61$  ммоль/г).

*Сорбційно-рентгенофлуоресцентне визначення мікрокількостей Mo(VI), W(VI) та V(V), адсорбованих на поверхні силікагелю з хімічно закріпленим полігексаметиленгуанідин гідрохлоридом.* Для мікрокількостей вольфраму, молібдену та ванадію, адсорбованих на поверхні силікагелю з хімічно закріпленим ПГМГХ, було побудовано залежності інтенсивностей характеристичного рентгенівського випромінювання  $K_{\alpha}$ -лінії від маси відповідного металу у фазі сорбенту [24]. Ці залежності мають пряmlinійний характер лише у випадку міліграмових (від  $0,2$  до  $8,0$  мг) кількостей вольфраму і молібдену та для мікрограмових кількостей ванадію (від  $25$  до  $500$  мкг), що дозволяє кількісно визначати ці метали у зазначених вище концентраційних інтервалах сорбційно-рентгенофлуоресцентним методом після попереднього концентрування на синтезованому адсорбенті.

*Дослідження різнолігандних комплексів металовмісних аніонів та катіонів перехідних металів.* Комплекси металовмісних аніонів та катіонів перехідних металів (М) на поверхні комплексотвірних хімічно модифікованих кремнеземів ( $[\text{SiO}_2]\text{-L}_1\text{-M}$ ) є здебільшого координа-

ційно ненасиченими через обмежену рухливість закріплених лігандів ( $\text{L}_1$ ) [25, 26]. Внаслідок цього при взаємодії таких комплексів з розчинами реагентів, які можуть виступати у ролі додаткових лігандів ( $\text{L}_2$ ), утворюються різнолігандні комплекси типу  $[\text{SiO}_2]\text{-L}_1\text{-M-L}_2$ , в тому числі забарвлені, що можна використати у сорбційно-фотометричному аналізі [25–28]. Ми дослідили процеси утворення таких різнолігандних комплексів йонів перехідних металів на поверхні силікагелю з ковалентно зв'язаним ПГМГХ ( $\text{L}_1$ ) з додатковими лігандами  $\text{L}_2$ , а саме – з бромпірагалоловим червоним [24], а також ПАР і ПАН [29].

## Висновки

Здійснено хімічне закріплення полігексаметиленгуанідингідрохлориду на поверхні модифікованого силікагелю. Концентрація прищепленого полімеру, визначена гравіметричним та спектрофотометричним методами, становить  $118$  мг/г силікагелю. Синтезований модифікований кремнезем виявляє задовільну адсорбційну активність щодо катіонів Zn(II), Mn(II), Ni(II), Co(II), Fe(III), Pb(II), Cd(II) та Cu(II) у лужному середовищі, а металовмісні аніони W(VI), Mo(VI), Cr(VI), V(V), P(V), As(V) краще сорбує у кислотному ( $\text{pH}=2\text{--}4$ ) та нейтральному середовищах. Одержаний адсорбент виявляє кінетичні властивості більш характерні для полімерних сорбентів. Адсорбційна рівновага встановлюється протягом доби, за винятком йонів феруму(III) та аніонів вольфраму(VI). Розроблено методику сорбційно-рентгенофлуоресцентного визначення мікрокількостей Mo(VI), W(VI) та V(V) з попереднім вилученням і концентруванням на поверхні силікагелю з хімічно іммобілізованим полігексаметиленгуанідин гідрохлоридом.

1. Зайцев В. Н. Комплексообразующие кремнеземы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности / В. Н. Зайцев. – Х. : Фолио, 1997. – 240 с.
2. Sato K. Determination of nickel(II) and cobalt(II) in an aqueous solution using 4-(2-pyridylazo)-resorcinol / Capriquat-loaded silica gel / K. Sato, T. Goto // Bunseki Kagaku. – 1998. – V. 47, N 10. – P. 735–738.
3. Glushchenko O.V. Adsorption properties of silica gel with covalently bound 8-hydroxyquinoline with respect to toxic metal ions / O. V. Glushchenko, E. S. Yanovska, O. Yu. Kichkiruk, V. A. Tertykh // Functional Materials. – 2006. – V.13, N 2. – P. 265–269.
4. Yanovska E. S. Adsorption and complexing properties of silicas with analytical reagents grafted via the Mannich reaction / E. S. Yanovska, V. A. Tertykh, O. Yu. Kichkiruk, A. D. Dadashev // Adsorption Science and Technology. – 2007. – V. 25, N1–2. – P. 81–87.
5. Гембицький П. О. Полімерний біоцидний препарат полігексаметиленгуанідин / П. О. Гембицький, І. І. Воїнцева // – Запоріжжя : Поліграф, 1998. – 44 с.
6. Ампилогова Н. А. Синтез гуанидиниевых солей и возможности их использования в качестве анионообменников / Н. А. Ампилогова, В. С. Караван, М. А. Москаленко, В. А. Никифоров // Журн. аналит. химии. – 1989. – Т. 44, № 4. – С. 620–623.
7. Misaelides P. Sorption of As(V)-anions from aqueous-solutions by organo-modified natural zeolitic materials / P. Misaelides, V. A. Nikashina, A. Godelitsas, P. A. Gembitskii, E. M. Kats // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 1998. – V. 227, N 1–2. – P. 183–186.
8. Нижник Т. Ю. Комплексообразование ионов меди с полигексаметиленгуанидином в водной среде / Т. Ю. Нижник, А. И. Баранова, О. В. Рокицкая, В. В. Нижник // Журнал хроматографического товариства. – 2004. – Т. 4, № 2. – С. 16–25.
9. Нижник Т. Ю. Асоціація іонів металів з водорозчинним полігексаметиленгуанидином солянокислим / Т. Ю. Нижник, В. В. Нижник, М. Л. Малишева, І. М. Астрелін // Вопросы химии и химической технологии. – 2006. – № 6. – С. 120–124.
10. Нижник Т. Ю. Видалення іонів важких металів з водних розчинів з використанням азотовмісного полімерного реагенту: в автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. тех. наук: спец. 05.17.21 «Технологія водочищення» / Т. Ю. Нижник. – К. : 2007. – 23 с.

11. Малофеева Г. И. Сорбционные свойства полиаминов по отношению к платиновым металлам и золоту / Г. И. Малофеева, О. М. Петрухин, М. В. Ахманова, и др. // Журн. неорг. химии. – 1992. – Т. 37, № 3. – С. 649–656.
12. А.с. 1819864 СССР. Способ очистки сточных вод, образующихся при изготовлении кинофотоматериалов / Д. А. Топчиев, Е. Ю. Данилова, Г. Г. Кардаш, О. Ю. Кузнецов, В. Б. Баблюк, В. Е. Стрельников, П. А. Гембицкий // – Оpubл.: Бюлл. изобр. – 1993. – Т. 58, № 21.
13. А.с. 2006053 СССР. Антисептическое средство для желатиновых систем при изготовлении галогенсеребряных фотографических материалов / А. С. Мальцева, Г. Г. Кардаш, Е. Б. Баблюк, Д. А. Топчиев, П. А. Гембицкий – Оpubл.: Бюлл. изобр. – 1994. – Т. 116, № 1.
14. Полішук Л. М. Визначення аніонних форм Мо(VI), W(VI), Cr(VI), As(V), V(V) та P(V) з використанням силікагелю з *in situ* іммобілізованим полііоном / Л. М. Полішук, Е. С. Яновська, В. В. Янишпольський та ін. // Вопросы химии и химической технологии. – 2007. – № 6. – С. 119–123.
15. Maglevanaya T. V. Regularities to sorption of molybdenum, tungsten and vanadium on chemically modified silica gel / T. V. Maglevanaya, A. Y. Grickiv // Abst. Inter. Conf. on Analytical Chemistry and Chemical analysis. – Kyiv, 2005. – P. 277.
16. Leshechenko V. M. Modification of silica gel with polyhexamethyleneguanidine and application of obtained sorbents / V. M. Leshechenko, T. V. Maglevanaya, O. B. Andrianova, I. M. Shkoda // Abst. X Polish-Ukrainian Symp. on Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Applications – Lviv, 2006. – P. 207.
17. Nikashina V. A. Organomineral sorbents based on clinoptilolite-containing tuffs. 1. Preparation of organomineral anion-exchangers using polyhexamethyleneguanidine / V. A. Nikashina, E. M. Kats, P. A. Gembitskii // Russ. Chem. Bull. – 1994. – V. 43, N 9. – P. 1462–1465.
18. Nikashina V. A. Organomineral sorbents based on clinoptilolite-containing tuffs. 2. Study of ion-exchange and technological properties of organomineral sorbents / V. A. Nikashina, E. M. Kats, P. A. Gembitskii // Russ. Chem. Bull. – 1994. – V. 43, N 9. – P. 1466–1468.
19. Tertykh V. A. Adsorption and chemisorption of enzymes and other natural macromolecules on silicas / V. A. Tertykh, V. V. Yanishpolskii // In: Adsorption on Silicas, E. Papirer (Ed.). – New York: Marcel Dekker, 2000. – P. 523–564.
20. Марченко З. М. Фотометрическое определение элементов / З. М. Марченко. – М.: Мир, 1971. – 502 с.
21. Бусев А. И. Аналитическая химия вольфрама / А. И. Бусев, В. И. Иванов, Т. А. Соколова – М.: Наука, 1976. – 240 с.
22. Щербов Д. П. Аналитическая химия кадмия / Д. П. Щербов, М. А. Матвеев. – М.: Наука, 1973. – 256 с.
23. Рипан Р. Неорганическая химия / Р. Рипан, И. Четяну. – М.: Мир, 1972. – 871 с.
24. Yanovska E. S. Inorganic anion exchanger based on silica with grafted polyhexamethyleneguanidine hydrochloride / E. S. Yanovska, A. D. Dadashev, V. A. Tertykh // Functional Materials. – 2009. – V. 16, N 1. – P. 1–5.
25. Алимарин И. П. Молекулярные сорбционно-спектроскопические методы анализа. Определение серебра с применением кремнезема, химически модифицированных азотсодержащими реагентами, и дитизона / И. П. Алимарин, Л. Н. Жукова, В. К. Рунов и др. // Журн. аналит. химии. – 1991. – Т. 46, № 4. – С. 695–701.
26. Жукова Л. Н. Молекулярные сорбционно-спектроскопические методы анализа. Исследование образования смешанолигандных комплексов Zn, Cd, Pb и Ag на кремнеземах, химически модифицированных производными тиомочевины / Л. Н. Жукова, В. К. Рунов, И. Е. Талуть, А. К. Трофимчук // Журн. аналит. химии. – 1993. – Т. 48, № 9. – С. 1514–1519.
27. Яновская Э. С. Комплексообразование палладия, платины, золота и меди, сорбированных на поверхности химически модифицированных кремнеземов, с дитизоном / Э. С. Яновская, Е. Н. Арендарюк, А. К. Трофимчук, Е. А. Цыганович // Журн. неорг. химии. – 2002. – Т. 47, № 3. – С. 404–408.
28. Яновская Э. С. Образование разнолигандных комплексов свинца(II), кадмия(II) и цинка(II), сорбированных на поверхности кремнеземов с химически закрепленными N-пропил-N'-аллилтиомочевинными меркаптопропильными группами / Э. С. Яновская, Е. В. Назаренко // Журн. неорг. химии. – 2007. – Т. 52, № 4. – С. 561–565.
29. Яновська Е. С. Комплексоутворення перехідних металів з полігексаметиленгуанідинхлоридом, хімічно закріпленням на поверхні силікагелю / Е. С. Яновська, А. Д. Дадашев, В. А. Тьортих // Укр. хім. журн. – 2009. – Т. 75, №2. – С. 69–74.

A. D. Dadashev, E. S. Yanovska, V. A. Tertykh

## APPLICATION OF SILICA WITH GRAFTED POLYHEXAMETHYLENE-GUANIDINE HYDROCHLORIDE IN CONCENTRATION AND DETERMINATION OF TRANSITION METAL CATIONS AND METAL-CONTAINING ANIONS

*Polyhexamethyleneguanidine hydrochloride was covalently anchored on the surface of amino-containing silica gel activated with cyanuric chloride. Adsorption properties of silica with grafted polymer have been studied with respect to cations Zn(II), Cd(II), Pb(II), Cu(II), Mn(II), Ni(II), Fe(III), Co(II) and anions Mo(VI), W(VI), Cr(VI), V(V), As(V), P(V). Complex formation of these metals with bromopyrogallol red, 2-(4-pyridylazo)resorcinol and 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol on the surface of silica gel with chemically bound polyhexamethyleneguanidine hydrochloride was investigated.*